

文章编号: 0258-7025 (2005) 05-0651-04

近红外超快强激光在 LiF 晶体内空间选择性诱导产生色心

潘守夔, 姜本学, 李红军, 陈庆希, 姜雄伟, 邱建荣, 朱从善

(中国科学院上海光学精密机械研究所中日光子技术实验室, 上海 201800)

摘要 通过显微镜聚焦近红外超快强激光作用在垂直于激光束移动的 LiF 晶体样品上, 在 LiF 晶体中连续地诱导产生色心。以一定的间隔, 反复移动该激光束的焦斑可在 LiF 晶体内空间选择性地诱导产生稳定的色心区。测定了不同条件下形成的色心区的吸收光谱, 结果表明用近红外超快强激光可在 LiF 晶体中诱导产生具有激光效应的色心。

关键词 超快光学; 飞秒激光; 卤素化合物; 色心; 功能微结构

中图分类号 O437 **文献标识码** A

Space-Selective Color Centers Formation by the Irradiation of Near Infrared Ultra-Fast Intense Laser in LiF Crystal

PAN Shou-kui, JIANG Ben-xue, LI Hong-jun, CHEN Qing-xi, JIANG Xiong-wei,
QIU Jian-rong, ZHU Cong-shan*(Photon Craft Project, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)*

Abstract In an attempt to form space-selective color centers in LiF crystal, photon induced color centers were continuously created by focusing an ultra-fast intense laser through a microscope objective and translating the LiF crystal sample perpendicular to the axis of the laser beam. The resulting stable color centers region was induced inside the LiF crystal along the path traversed with the focal point of the laser. The absorption spectra of color centers regions were measured, which express that it is possible space-selective to form color centers with lasing effect by the irradiation of near infrared ultra-fast intense laser in LiF crystal.

Key words ultra-fast optics; femtosecond laser; halide; color center; function microstructure

1 引言

可见和近红外激光对材料的损伤过去很少受到人们的关注。然而, 从 20 世纪 90 年代开始, 人们对近红外超快强激光与透明材料的相互作用产生了强烈的兴趣^[1,2]。近红外超快强激光作为一种工具, 可用来弄清楚一些基本的物理化学过程。当它被聚焦成具有光波波长量级的光斑时, 该激光束的功率密度可达 10^{14} W/cm², 并具有极高的时空分辨率。用这种激光束辐照透明材料内部, 能量可在极短的

时间内积聚在一个很小的区域内, 并在该区域产生不同的非线性光学效应, 如双光子、多光子电离或等离子体振动, 同时也会引起该区域内温度和内压力的急剧上升。但是, 这些效应并不像长脉冲激光那样会在材料中引起破坏, 只会对材料的结构作出在室温可永久保留的显微改性, 形成所谓的“功能微结构”。人们认为玻璃态材料具有亚稳态结构, 所以, 至今在该领域绝大部分工作都集中在近红外超快强激光与玻璃材料的相互作用^[3,4]。然而, 我们认为

收稿日期: 2004-10-12; 收到修改稿日期: 2005-01-11

基金项目: 国家自然科学基金 (60178026, 60378033) 资助项目。

作者简介: 潘守夔 (1940—), 男, 中国科学院上海光学精密机械研究所研究员, 主要从事激光与非线性光学材料的研究工作, 目前正从事超短脉冲激光诱导晶态材料功能微结构的研究。E-mail: skpan@mail.shcnc.ac.cn

近红外超快强激光与不同类型的晶态材料相互作用时会有不同的结果。我们曾报道了 KCl 晶体样品被飞秒激光辐照后,可在 KCl 晶体中诱导产生 F 心和 F 心的聚集^[5,6],但是其性能不稳定。我们认为当近红外超快强激光与某些卤素化合物晶体相互作用时会产生稳定的色心(功能微结构)。

具有 F 心聚集的 LiF 晶体是色心激光器的工作物质,因此,用近红外超快强激光与 LiF 晶体相互作用可能会产生具有激光效应的稳定的色心(功能微结构)。本文报道了近期我们在从事近红外超快强激光与 LiF 晶体相互作用的研究中得到的一些结果。

2 实验和装置

LiF 晶体用布里奇曼方法生长得到。从 LiF 晶体毛坯中切割 [001] 取向的样品 (11 mm × 7 mm × 3 mm)。样品的六个面均作光学抛光处理。图 1 为近红外超快强激光辐照实验装置简图。所用的辐照源为用 LD 抽运的 LiYF₄ 激光的二次谐波抽运的钛宝石再生放大器,输出波长为 800 nm,脉宽为 120 fs,重复频率为 1 kHz,最大的单脉冲输出能量为 1 mJ。LiF 晶体的样品放置在显微镜的样品台上,样品台可作三维精密微调。近红外超快强激光束经过一显微镜 (5 ×, 0.8) 被聚焦成尺寸约为 $\phi 10\text{ }\mu\text{m}$ 的光斑,作用在 LiF 晶体样品表面之下 1000 μm 或 700 μm 的平面上。样品的 (001) 面垂直于激光束,通过计算机控制样品台的移动来调节样品的移动速率。辐照功率由衰减器调节。通过计算机控制样品台在移动了一定的距离后再以一定的间隔进行往返移动,从而在 LiF 晶体样品内沿聚焦激光束光斑的轨迹形成所要求尺寸的色心区。聚焦的激光束光斑往返移动的间隔可在 5 ~ 20 μm 范围

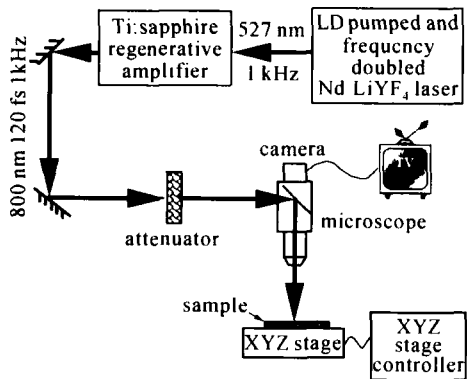


图 1 近红外超快强激光辐照实验装置

Fig.1 Schematic of experimental setup for the irradiation by ultra-fast intense laser

内调节。实验中选择的样品移动速率和辐照功率范围分别为 50 ~ 100 $\mu\text{m/s}$ 和 48 ~ 100 mW,光斑往返移动间隔为 20 μm ,被辐照区的面积约为 3 mm × 3 mm。被辐照区的吸收光谱用 JASCO V-750 光谱仪测定。

3 结果和讨论

当近红外超快强激光以低于在 LiF 晶体中自聚焦或产生破坏的阈值的强度作用于 LiF 晶体时,可在激光聚焦点处产生白光发射,在计算机显示屏上显示深蓝色光斑。停止辐照后,在聚焦处留有棕色的着色点。因此,按照所描述的实验方法,通过 6 组不同的样品移动速率和辐照功率的组合对 LiF 晶体样品进行辐照,辐照条件见表 1,可在 LiF 晶体样品中形成 6 个深浅不同的棕色着色区。这种棕色与用射线辐照 LiF 晶体时的着色相一致。它们分别以 a, b, c, d, e 和 f 表示,如图 2 所示。测量了 6 个不同着色区的吸收光谱,并示于图 3 中, a, b, c, d, e 和 f 曲线代表各自的吸收光谱。在吸收光谱 a ~ e 中, 230 nm 和 446 nm 处有 2 个明显的吸收峰, 343 nm 处有一个较弱的吸收峰,它们分别对应于 LiF 晶体中的 F 心, F₃⁺ 心和 F₃ 心的 R₂ 跃迁的吸收跃迁,并与被辐照区的棕色有关。图 3 中吸收光谱 f 中出现了位于 429 nm 和 316 nm 处的另二个吸收峰,它们分别代表了 LiF 晶体中 F₂ 心和 F₃ 心的 R₁ 跃迁的吸收跃迁。图 4 为该样品被放置一年后,在图 2 中 f 区域所测到的吸收光谱,与图 3 中 f 吸收光谱比较,差别很小。这一差别可能是放置样品位置的差异造成的。因此,可认为在 LiF 晶体中经近红外超快强激光诱导产生的 F 心和 F 心的聚集是非常稳定的。

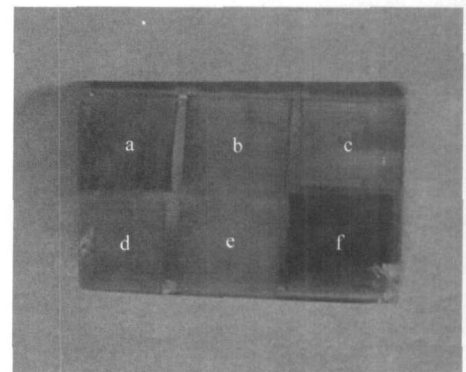


图 2 带有 6 个不同辐照和透过率形成的色区的 LiF 晶体样品

Fig.2 Photo of a LiF crystal sample with six regions irradiated with different power and translating rate

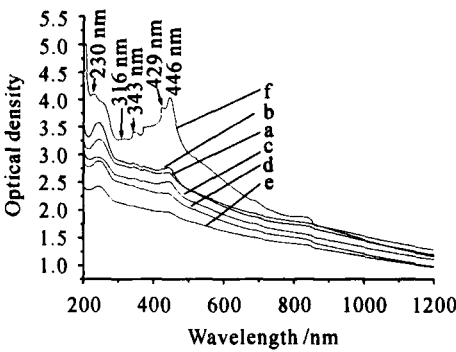


图 3 LiF 晶体样品中 6 个辐照区的吸收谱
Fig.3 Absorption spectra of six different irradiated regions in a LiF crystal sample

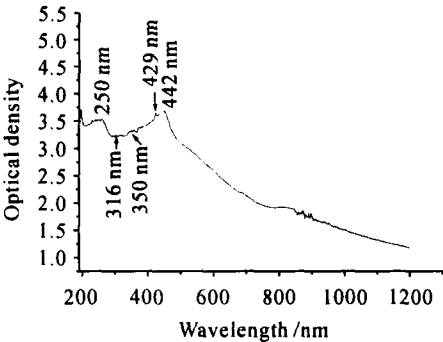


图 4 f 区吸收谱(样品放置一年后)
Fig.4 Absorption spectrum of the region f denoted in Table 1, which was measured after the sample was laid aside for one year

表 1 6 个不同辐照区的辐照条件
Table 1 Irradiation conditions for six different irradiated regions

Regions	Irradiation power / mW	Translating rate / (μm/ s)	Focused depth below the sample s surface / mm
a	100	1000	1.3
b	100	500	1.3
c	100	200	1.3
d	50	500	1.3
e	50	1000	1.3
f	48	50	0.7

一般来讲, LiF 晶体中的 F 心和 F 心的聚集是 X 射线, 射线或电子束辐照后形成的整体着色, 而在实验中, LiF 晶体中 F 心和 F 心的聚集是通过用近红外超快强激光辐照后空间选择性地着色。

在分析了实验结果后, 我们认为色心的浓度增加与近红外超快强激光与 LiF 晶体间相互作用的时间长短有关: 1) 图 3 中吸收光谱 e 代表了在较快的

样品移动速率 (1000 μm/ s) 和较低的辐照功率 (50 mW) 条件下被辐照区的吸收光谱。由该吸收光谱可知, 它的所有吸收峰的强度在 6 个不同着色区的吸收光谱中都是最弱的。图 3 中吸收光谱 f 代表在最慢的样品移动速率和最低的辐照功率 (48 mW) 下被辐照区的吸收光谱。从该吸收光谱可知, 所有的吸收峰的强度及其棕色的深度在 6 个不同着色区的吸收光谱中和着色的程度上都是最强和最深的。据此, 可认为较慢的样品移动速率可获得较大的色心浓度, 即较深的棕色着色。实际上较慢的样品移动速率意味着是增加了超快强激光与材料相互作用的时间; 2) 一般而言, LiF 晶体中 F₃⁺ 心和 F₂ 心的吸收带大部分相互重叠, 其峰值为 446 nm (如图 3 中 a ~ e 吸收光谱)。用 446 nm 波长激发着色区时, 很容易接收到 F₃⁺ 心峰值为 534 nm 的荧光谱。这表明对重叠的吸收带的贡献 F₃⁺ 心的大于 F₂ 心, 即 F₃⁺ 心的浓度大于 F₂ 心的浓度。但是, 在吸收光谱 f 中出现 F₂ 心的 429 nm 吸收峰, 这表明超快强激光与材料相互作用的时间增加后 (因为最慢的样品移动速率) F₂ 心浓度的增加了。因此, 这一结果提示我们一个重要的实验技术, 在做这类实验时, 增加超快强激光与材料的作用时间 (降低样品的移动速率) 所能产生的着色效果要比增加辐照功率的效果好。

人们在研究中认为由超快强激光在玻璃中诱导产生色心的原因是透过玻璃的激光光谱加宽的短波长部分引起玻璃基质的线性或双光子激发。在我们的实验中, 当近红外超快强激光与 LiF 晶体相互作用时, 沿着激光束焦点往返的径迹都可看到白光辐射, 这是透过 LiF 晶体的激光辐射的光谱加宽现象。因此, 光谱加宽的短波长部分的线性或多光子电离, 可能是 LiF 晶体中产生 F 心和 F 心聚集的原因。另外, 在 LiF 晶体中产生色心的原因也可能是由近红外光波 (800 nm) 的光子在 LiF 晶体中引起多光子电离造成的。LiF 晶体的带隙为 11.80 eV, 而 1 个 800 nm 光波光子的能量为 1.55 eV。因此, 吸收 8 个 800 nm 光波的光子可使处于 LiF 晶格满带的氟离子的 P 电子被激发到导带, 在 LiF 晶体中产生 F 心和 F 心的聚集。实验中, 降低样品移动速率事实上增加了超快强激光与 LiF 晶体作用的时间, 这也使整个近红外超快强激光的辐照剂量增加了。辐照剂量的增加使色心浓度增加。图 2 中 f 区的棕色比 a 区的深, 这与 f 区的辐照剂量是 a 区的 10 倍有关。

众所周知, LiF 晶体中 F₂ 心和 F₃⁺ 心是具有激

光作用的色心^[7,8]。一般讲 LiF 晶体中 F_2^- 心和 F_2^+ 心也是具有激光作用的色心。但是,它们的吸收峰没有出现在图 3 中 a~f 的吸收光谱中。这很可能是采用单层辐照实验诱导产生的色心层非常薄(10 μm),致使 F_2^- 和 F_2^+ 心浓度不够造成的。

4 结 论

用近红外超快强激光作为辐照源,在 LiF 晶体中空间选择性诱导产生了色心。观察到的色心是 F 心, F_2^- 心, F_3^+ 心和 F_3^- 心,其中 F_2^- 心和 F_3^+ 心是具有激光功能的色心。因为单层辐照实验所诱导的色心层非常薄,致使另外具有激光功能的 F_2^- 心和 F_2^+ 心因浓度不够而在吸收光谱中没有出现。

色心浓度的大小与近红外超快强激光和 LiF 晶体相互作用的时间有关,降低样品移动速率可增加作用时间,可获得较高的色心浓度。

参 考 文 献

- 1 K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto *et al.*. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(21): 1729~1731
- 2 K. Miura, Jianrong Qiu, H. Inouye *et al.*. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23): 3329~3331
- 3 Jianrong Qiu, M. Kawasaki, K. Tanaka *et al.*. Phenomenon and mechanism of long-lasting phosphorescence in Eu²⁺-doped aluminosilicate glasses [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, **59**(9): 1521~1525
- 4 A. V. Zolotaryuk, A. V. Savin, E. N. Economou. Dichotomous collective proton dynamics in ice [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(1): 234~245
- 5 Pan Shoukui, Yuan Qingxi, Jiang Xiongwei *et al.*. Near infrared intense laser-induced color centers in KCl crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4): 314

潘守夔,袁清习,姜雄伟等. 近红外强激光诱导 KCl 晶体的 F 心 [J]. 中国激光, 2003, **30**(4): 314

- 6 Shoukui Pan, Benxue Jiang, Xiongwei Jiang *et al.*. Near infrared ultra-fast intense laser-induced colour centres in KCl crystal [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **263**: 648~649
- 7 Li Shenhua, Jiang Xiuming, Huang Muzheng *et al.*. Study on relationship between density of F_2^- center in LiF crystals and their laser stability [J]. *Chinese J. Lasers*, 1984, **11**(2): 89~92
- 8 李胜华,蒋秀明,黄木贞等. LiF 晶体中 F_2^- 心密度与激光稳定性的研究 [J]. 中国激光, 1984, **11**(2): 89~92
- 8 Giuseppe Iusepse Baldacchini, Rosa Maria Montereali. New perspectives of coloured LiF for optoelectronic devices [J]. *Opt. Mater.*, 2001, **16**: 53~61